

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 661 986

②1 N° d'enregistrement national :

90 05986

⑤1 Int Cl⁵ : G 01 J 1/16; G 01 N 21/27; G 08 C 23/00; G 02 B 6/42/G 01 N 33/49

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 14.05.90.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 15.11.91 Bulletin 91/46.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE Etablissement de Caractère Scientifique, Technique et Industriel — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Blanc Floréal et Vernet Pierre.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Brevatome.

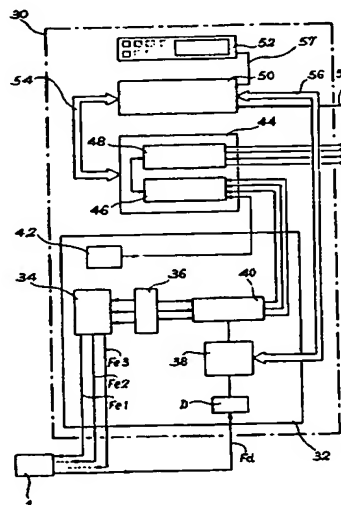
⑤4 Appareil autonome de lecture d'un capteur chimique actif à au moins une fibre optique et procédé pour sa mise en œuvre.

⑤7 Des moyens d'excitation (34) modulés excitent un capteur chimique actif (1) suivant plusieurs longueurs d'onde; une détection synchrone (40) analyse la puissance lumineuse renvoyée par le capteur (1); des moyens de traitement (50) calculent, à partir des signaux démodulés, l'absorbance du capteur (1) puis déterminent le pH du milieu dans lequel est plongé le capteur (1) par application d'une relation (R_i):

$$pH = pK - \log \left(\frac{A_{max} - A}{A - A_{min}} \right)$$

où pK, A_{max}, A_{min} sont des paramètres déterminés préalablement, A étant l'absorbance du capteur (1).

Application à la mesure de pH et de pCO₂.



FR 2 661 986 - A1



APPAREIL AUTONOME DE LECTURE D'UN CAPTEUR
CHIMIQUE ACTIF A AU MOINS UNE FIBRE OPTIQUE
ET PROCEDE POUR SA MISE EN OEUVRE

Description

La présente invention a pour objet un
appareil autonome de lecture d'un capteur chimique
actif à au moins une fibre optique et un procédé
pour sa mise en oeuvre. Elle s'applique notamment
5 à la mesure de pH ainsi que du pCO_2 (pression partielle
de CO_2) d'une solution.

Les capteurs chimiques actifs à fibres
optiques, encore appelés "optodes" ou "optrodes",
permettent des mesures de pH sur de grandes gammes
10 et à distance, sur plusieurs centaines de mètres
si nécessaire.

Pour de plus amples informations sur les
optodes et leur fonctionnement, on peut se référer
à la publication de G. Boisdé et J.J. Perez "Une
15 nouvelle génération de capteurs : les optodes", La
vie des sciences, Comptes rendus, série générale,
tome 5, n° 5, p. 303-332 (1988).

L'appareil de l'invention concerne les
capteurs pour lesquels un pH est déterminé à partir
20 d'une mesure d'absorbance. On trouve par exemple
une description de tels capteurs dans le document
FR-A-2 613 074 déposé au nom du demandeur ou dans
l'article de G. Boisdé et al., "Comparisons between
two dye-immobilization techniques on optodes for
25 the pH - measurement by absorption and reflectance"
paru dans SPIE vol.1172 Chemical, Biochemical, and
Environmental Sensors (1989)/pages 239 à 250.

On connaît par l'article de K.T.V. Grattan,
Z. Mouaziz et R.K. Selli paru dans Proc. SPIE - Int.
30 Soc. Opt. Eng. 798, 230-237 (1987) un premier type
d'appareil de lecture pour la détermination d'un

pH à partir de mesures d'absorbance. Cet appareil permet l'excitation du capteur à deux longueurs d'onde différentes. Les sources lumineuses utilisées, des diodes électroluminescentes (D.E.L), sont modulées
5 de manière à exciter alternativement le capteur. La détection est effectuée par un photodétecteur unique qui est mis en fonctionnement pendant des fenêtres temporelles correspondant à une excitation à l'une ou l'autre des longueurs d'onde.

10 L'article de M. Bacci, F. Baldini, F. Cosi, G. Conforti, A.M. Schleggi, paru dans Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng. 1014, p. 73-76 (1988) décrit un autre type d'appareil utilisant une modulation de deux DELs permettant une démodulation aisée sur
15 Les premier et second harmoniques du signal fourni par un photodétecteur unique.

D'autres appareils connus utilisent autant de photodétecteurs que de longueurs d'onde d'excitation, chaque photodétecteur étant muni d'un
20 filtre approprié.

La plupart des appareils de lecture connus ne sont pas autonomes ; ils font appel à des unités de traitement séparées du type microordinateur. Ils ne peuvent donc pas être facilement sortis du
25 laboratoire pour être utilisés sur des sites industriels.

Par ailleurs, ces appareils ne permettent généralement qu'une mesure du pH sur une gamme peu étendue, par exemple pour les mesures du pH sanguin
30 $7,2 \pm 0,2$ unité pH : le pH est déduit de la mesure d'absorbance du capteur par l'intermédiaire d'une loi linéaire qui limite le domaine d'utilisation de l'appareil.

L'appareil, objet de la présente invention,
35 pallie ces inconvénients. Il est complètement autonome,

ce qui permet un transport aisé et des facilités d'utilisation. En outre, le pH est déduit de l'absorption par l'intermédiaire d'une loi non linéaire (suivant une fonction de type sigmoïde), ce qui élargit son champ d'application.

De façon plus précise, l'invention concerne un appareil de lecture d'un capteur chimique actif à au moins une fibre optique, ce capteur permettant des mesures d'absorbance. L'appareil de lecture comprend :

- des moyens d'excitation du capteur délivrant au moins deux faisceaux lumineux à des longueurs d'onde différentes,
- des moyens de modulation délivrant sur des sorties connectées aux moyens d'excitation des signaux de modulation,
- des moyens de détection d'un signal lumineux, délivrant sur une sortie un signal électrique de détection,
- des moyens de démodulation synchrone connectés à la sortie des moyens de détection et aux sorties des moyens de modulation et délivrant sur des sorties autant de signaux démodulés que de longueurs d'onde d'excitation,
- des moyens de traitement reliés aux sorties des moyens de démodulation synchrone, ces moyens étant aptes à déterminer au moins un pH à partir de la mesure de l'absorbance du capteur aux différentes longueurs d'onde.

De manière préférée, les signaux de modulation sont carrés et de fréquences de modulation différentes, ces fréquences de modulation $F/2$, $F/4$ étant harmoniques paires d'une fréquence de modulation fondamentale F .

Les signaux carrés ne présentent que des

harmoniques impairs, ce qui facilite la démodulation sur les signaux harmoniques pairs.

Avantageusement, les moyens d'excitation délivrent un faisceau lumineux à une longueur d'onde
5 située dans une vallée d'absorption du capteur chimique utilisé.

Avantageusement, les moyens d'excitation comprennent des diodes électroluminescentes reliées chacune à plusieurs fibres optiques, les fibres
10 optiques étant alternativement disposées en couronne.

Les fibres optiques reliées aux différentes diodes électroluminescentes autorisent le transport des signaux optiques d'excitation sur de grandes distances pouvant atteindre plusieurs centaines de
15 mètres.

La disposition en couronne permet une bonne répartition de la lumière d'excitation à l'entrée du capteur et donc une meilleure efficacité de la mesure d'absorbance.

Selon une réalisation particulière du dispositif selon l'invention, les moyens de détection comprennent une fibre optique reliée à un photodétecteur et un amplificateur programmable connecté à une sortie du photodétecteur et aux moyens
20 de traitement pour la commande du gain de l'amplificateur.

De manière avantageuse, l'appareil de lecture comprend des moyens de mesure de la température connectés aux moyens de traitement pour une correction
30 d'éventuelles dérives thermiques.

De cette manière, les dérives en température des diodes électroluminescentes peuvent être automatiquement compensées par des coefficients correcteurs établis lors de mesures préalables.

35 La présente invention concerne aussi un

procédé de mise en oeuvre d'un tel appareil de mesure. Selon ce procédé, pour la détermination du pH, on applique une relation du type

5
$$\text{pH} = \text{pK} - \log \left(\frac{A_{\text{max}} - A}{A - A_{\text{min}}} \right)$$

pK, A_{max}, A_{min} étant des paramètres déterminés préalablement, A étant l'absorbance du capteur déduite du signal lumineux détecté.

10 On rappelle que l'absorbance A d'une optode est définie par $A = \log P_0/P$ où P₀ est la puissance optique renvoyée par l'optode plongée dans un milieu de référence et P est la puissance optique renvoyée par l'optode plongée dans le milieu dont on veut
15 déterminer le pH.

L'utilisation d'une relation non linéaire pour la détermination du pH permet d'élargir la gamme d'utilisation du dispositif. En effet, les dispositifs de l'art antérieur ne permettent qu'une interprétation
20 de la mesure d'absorbance dans la partie linéaire de la relation.

Avantageusement, pK, A_{max}, A_{min} qui représentent respectivement la valeur du pH au point d'inflexion de la sigmoïde et les absorbances limites
25 du capteur considéré, sont déterminés au cours de mesures préalables réalisées avec trois solutions de pH connu.

De manière préférée, une des mesures
30 préalables définit une référence pour déterminer l'absorbance du capteur utilisé.

Préférentiellement, A_{max}, A_{min}, A sont déterminés à partir de deux mesures simultanées à deux longueurs d'onde différentes, l'une de ces
35 longueurs d'onde étant située dans une vallée

d'absorption du capteur utilisé.

La longueur d'onde située dans une vallée d'absorption joue le rôle de référence interne, ce qui permet de s'affranchir d'éventuelles fluctuations non directement liées au pH.

Ainsi, dans la relation donnant le pH en fonction de l'absorbance, A représente la différence $A_m - A_v$ entre les valeurs A_m et A_v correspondant respectivement aux longueurs d'onde λ_m et λ_v , cette dernière longueur d'onde étant située sur une vallée d'absorption du capteur.

Les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux après la description qui suit donnée à titre explicatif et nullement limitatif. Cette description se réfère à des dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 représente schématiquement un dispositif de mesure du pH comportant un appareil de mesure conforme à l'invention ;

- la figure 2 représente schématiquement une unité photométrique contenue dans l'appareil de mesure selon l'invention ;

- la figure 3 représente schématiquement un assemblage de fibres optiques pour la connexion d'une optode à un appareil de mesure ;

- la figure 4 représente schématiquement des signaux carrés de modulation utilisés dans l'invention ;

- la figure 5 représente schématiquement une courbe d'absorbance d'une optode en fonction de la longueur d'onde d'excitation ;

- la figure 6 représente schématiquement les points d'étalonnage sur la courbe sigmoïde d'interprétation des mesures d'absorbance.

La figure 1 représente schématiquement

un dispositif de mesure du pH : une optode 1 est connectée, par un jeu de fibres optiques Fe1, Fe2, Fe3, Fd, à un appareil de lecture 30 conforme à l'invention.

5 Ce dernier comporte une unité photométrique 32, une unité de conversion 44, une unité de commande et de traitement 50 et un clavier-afficheur 52. Les unités 44 et 50 sont reliées entre elles par un bus de système 54. Les unités 32 et 52 sont reliées à
10 l'unité de commande respectivement par son port parallèle 56 et par l'un de ses deux ports série 57, l'autre 58 étant réservé à une connexion avec une imprimante (non représentée).

Sur la figure 2, on a représenté un exemple
15 de réalisation de l'unité photométrique 32. Cette dernière comprend des moyens d'excitation 34 composés de trois diodes électroluminescentes DEL1, DEL2, DEL3 émettant des faisceaux lumineux à trois longueurs d'onde différentes λ_1 , λ_2 , λ_3 respectivement.
20 DEL1 peut être une diode commercialisée par la société Stanley sous la référence HAY 5566X et émettant une lumière centrée sur la longueur d'onde $\lambda_1 = 590$ nm ; DEL2 peut être une diode commercialisée par la société Stanley sous la référence HAA 5566X et émettant une
25 lumière centrée sur la longueur d'onde $\lambda_2 = 620$ nm ; DEL3 peut être une diode commercialisée par la Société Philips France sous la référence CQF 24 et émettant une lumière centrée sur la longueur d'onde $\lambda_3 = 830$ nm.

30 Les diodes électroluminescentes DEL1, DEL2, DEL3 sont reliées à l'optode 1 par trois jeux de fibres optiques respectivement Fe1, Fe2, Fe3.

Comme on peut le voir sur la figure 3, chaque jeu de fibres optiques comprend trois fibres
35 optiques. Les fibres optiques associées aux diodes

DEL1, DEL2, DEL3 sont regroupées et disposées alternativement en couronne. Cette disposition permet une bonne répartition de la lumière d'excitation dans l'optode 1. Les fibres optiques Fe1, Fe2, Fe3
5 sont par exemple en silice avec un coeur d'un diamètre égal à 200 micromètres.

Les fibres optiques Fe1, Fe2, Fe3 sont réparties autour de la fibre optique Fd qui relie l'optode 1 à un photodétecteur D. La fibre optique
10 Fd est par exemple en silice avec un coeur d'un diamètre égal à 400 micromètres.

A nouveau sur la figure 2, on voit que les diodes électroluminescentes DEL1, DEL2, DEL3 sont connectées à des moyens de modulation 36. Ces
15 moyens 36 comprennent un oscillateur 360 qui délivre un signal carré modulé à la fréquence $2F$, par exemple 6 kHz. Ce signal est appliqué à l'entrée d'un diviseur 362 qui délivre un premier signal de modulation à la fréquence F . Ce premier signal de modulation est
20 divisé par 2 par un diviseur 364 qui délivre un second signal de modulation à la fréquence $F/2$. Le second signal de modulation est lui aussi divisé par 2 par un diviseur 366 qui délivre un troisième signal de modulation à la fréquence $F/4$.

25 La figure 4 représente schématiquement les signaux carrés de modulation à la fréquence F , $F/2$ et $F/4$. Il est connu que les signaux carrés ne possèdent que des harmoniques impairs ($F/3$, $F/5$...) ainsi l'utilisation de signaux de modulation
30 harmoniques pairs d'un signal de modulation à la fréquence F facilite la détection synchrone. En effet, les harmoniques des fréquences de modulation et les fréquences de modulation elles-mêmes ont des valeurs très différentes.

35 De retour à la figure 2, on voit que les

signaux de modulation aux fréquences F , $F/2$, $F/4$ sont délivrés en entrée d'un circuit d'interface 368 connecté aux diodes électroluminescentes DEL1, DEL2, DEL3. Ce circuit d'interface 368 commande la modulation des diodes en assurant une bonne stabilité des signaux de modulation et en supprimant les risques d'intermodulation lors de la commande des diodes. La diode DEL1 est par exemple modulée à la fréquence F (par exemple 3 kHz) ; la diode DEL2 est modulée à la fréquence $F/2$ et la diode DEL3 est modulée à la fréquence $F/4$.

Les diodes électroluminescentes DEL1, DEL2, DEL3 émettent donc des faisceaux lumineux modulés respectivement aux fréquences F , $F/2$, $F/4$. Une partie de ces faisceaux lumineux est absorbée par l'optode 1, une autre partie est réfléchiée et transmise par la fibre optique Fd au photodétecteur D , par exemple une photodiode au silicium du type de celle commercialisée par la société Hamamatsu sous la référence 1336-5BK.

Le détecteur D délivre un signal électrique proportionnel à l'intensité lumineuse détectée. Ce signal est amplifié par un amplificateur 38 programmable. Le gain de cet amplificateur est commandé par l'unité de commande et de traitement 50 auquel il est relié par l'intermédiaire d'un bus spécifique 56. L'amplificateur 38 comprend un préamplificateur 380, par exemple programmable par décades, ayant un premier étage transimpédance. Le préamplificateur 380 effectue une conversion courant-tension ; il est connecté à un amplificateur de tension 382, par exemple programmable par demi-décade.

L'amplificateur 38 délivre un signal sur une entrée de moyens de démodulation 40. Ces moyens de démodulation 40 comportent autant de voies qu'il

y a de faisceaux lumineux d'excitation modulés à des fréquences différentes. Dans l'exemple représenté sur la figure 3, les moyens de démodulation 40 possèdent trois voies. Chaque voie possède un filtre passe-bande 401, 402, 403 qui filtre sélectivement à l'une des fréquences F , $F/2$, $F/4$ (respectivement pour les première, seconde et troisième voies). Pour chaque voie, le filtre passe-bande est relié à une détection synchrone 411, 412, 413. Ces détections synchrone sont par exemple du type de celle décrite dans le brevet français n°8607809 déposé au nom du demandeur.

La détection synchrone 40 comprend un filtre passe-bande 401 connecté à deux amplificateurs dont les sorties sont opposées en phase (+1 et -1). Un commutateur électronique constitué de portes analogiques (par exemple du type de celles commercialisées par la marque SILICONIX sous la référence DG sélectionne alternativement l'une et l'autre de ces sorties à la cadence du signal de synchronisation. Dans le cas où le signal de synchronisation est en phase avec le signal de mesure, le dispositif réalise une fonction de détection à double alternance.

L'intérêt de cette technique est que, utilisée en association avec un filtre passe-bas 421 disposé en sortie, elle permet une mesure efficace de signaux alternatifs noyés dans le bruit. En effet, en choisissant une fréquence de modulation de l'ordre du kHz, on peut s'affranchir des bruits en $1/f$ (importants au-dessous de 100 Hz). La bande passante de bruit est centrée sur la fréquence de modulation et sa largeur est déterminée par la fréquence de coupure du filtre passe-bas associé 421. Le choix de cette fréquence de coupure résulte d'un compromis

entre le temps de réponse et le bruit résiduel.

L'utilisation de cette technique, en association avec une chaîne d'amplification à gains commutables, permet une dynamique de mesure très
5 étendue.

Les filtres passe-bande 401 disposés en entrée de détection synchrone ont pour seule fonction d'effectuer un préconditionnement du signal en empêchant les circuits de détection synchrone de
10 sortir de leur domaine de fonctionnement linéaire sous l'effet de bruits et fluctuations de fréquence très différente de celle du signal de modulation.

La détection synchrone 411 de la première voie est commandée par le signal de modulation à la fréquence F ; la détection synchrone 412 de la
15 seconde voie est commandée par le signal de modulation à la fréquence $F/2$ et la détection synchrone 413 de la troisième voie est commandée par le signal de modulation à la fréquence $F/4$.

Chaque voie possède en outre, connecté à la détection synchrone, un filtre passe-bas 421, 422, 423 qui détermine le temps de réponse analogique des voies. Ce temps de réponse est par exemple égal à quelques dixièmes de seconde.

Chaque filtre passe-bas 421, 422, 423 délivre un signal de sortie correspondant à la réponse du capteur 1 à une excitation par un des faisceaux lumineux.

On voit encore sur la figure 2 que l'unité photométrique 32 possède un moyen 42 de mesure de la température par exemple du type AD 590 F qui délivre un signal de température sur une sortie.

Sur la figure 1, on voit que les signaux délivrés par les moyens de démodulation et le signal
35

de température sont appliqués sur des entrées du convertisseur analogique-numérique 46 qui convertit ces signaux analogiques en signaux numériques aptes à être traités. Ces signaux permettent de déduire
5 l'absorbance de l'optode et de déterminer le pH du milieu dans lequel elle est plongée.

Ces signaux numériques sont traités par l'unité de commande et de traitement 50 qui peut être un processeur commercialisé par la société GESPAC
10 sous la référence SBS 6. Le processeur 50 dialogue avec l'ensemble de l'appareil par l'intermédiaire du bus 54, par exemple du type de celui commercialisé par la Société GESPAC sous la référence G 96.

L'unité de commande et de traitement 50
15 est reliée par une liaison en série 57 à un clavier-afficheur 52 du type microterminal commercialisé par la société BURR BROWN sous la référence TM 2500. Ce microterminal 52 fait office de panneau de commande. Des touches du clavier
20 permettent la sélection du mode de fonctionnement de l'appareil (mesure des niveaux lumineux de référence, mesure de densités optiques ou absorbance, étalonnage de l'optode utilisée, mesure du pH).

Pour la détermination de l'absorbance,
25 les signaux numériques correspondant à la réponse de l'optode aux différentes longueurs d'onde sont représentatifs de la puissance lumineuse P renvoyée par l'optode et l'absorbance est obtenue par application de la relation R_0 :

30

$$A = \log (P_0/P),$$

où P_0 est la puissance optique renvoyée par l'optode plongée dans un milieu de référence. On obtient ainsi
35 des absorbances de l'optode pour chaque longueur

d'onde d'excitation. Pour la détermination du pH, on applique une relation notée R₁ dans la suite de la description, du type :

$$5 \quad \text{pH} = \text{pK} - \log \left(\frac{A_{\text{max}} - A}{A - A_{\text{min}}} \right)$$

qui est une fonction sigmoïde (en forme de S).

En référence à la figure 5 qui représente l'absorbance d'une optode en fonction de la longueur d'onde d'excitation, on voit ce que signifient A_{\max} , A_{\min} et A .

La mesure de l'absorbance de l'optode est effectuée à la longueur d'onde λ_m qui peut être égale à λ_1 ou λ_2 suivant le colorant utilisé dans l'optode. Par exemple, la longueur d'onde λ_1 égale à 590 nm convient au colorant TBPSP (tétrabromophénolsulfphonephthaléine), la longueur d'onde λ_2 égale à 620 nm convient au bleu de bromothymol.

20 La longueur d'onde λ_v correspond à une
vallée d'absorption de l'optode ; dans l'exemple
de réalisation décrit, la longueur d'onde λ_3 égale
 λ_v ; comme on va le voir, elle sert de référence
interne.

25 Pour une longueur d'onde donnée située
sensiblement sur un pic d'absorption, l'absorbance
dépend du pH du milieu dans lequel est plongée
l'optode. Sur la figure 5, les trois courbes C1,
C2, C3 correspondent respectivement à des milieux
30 de plus en plus acides (ou de moins en moins basiques,
ou encore à une transition d'un milieu basique à
un milieu acide).

Amax (courbe C1) est définie comme la
différence entre l'absorbance maximum à la longueur
35 d'onde de mesure et l'absorbance à la longueur

d'onde λ_v .

Amin (courbe C3) est définie comme la différence entre l'absorbance minimum à la longueur d'onde de mesure et l'absorbance à la longueur d'onde λ_v .

A (courbe C2) est égale à la différence entre l'absorbance à la longueur d'onde de mesure du capteur dans le milieu où il est plongé et l'absorbance à la longueur d'onde λ_v .

En choisissant ces définitions, on s'affranchit d'éventuelles fluctuations de la ligne de base non directement liées au pH.

La détermination du pH du milieu dans lequel est plongée l'optode par une mesure d'absorbance et l'application de la relation R_1 , nécessite la détermination préalable des paramètres pK , A_{max} et A_{min} .

Cette détermination préalable est effectuée lors d'un étalonnage de l'optode utilisée consistant à la plonger successivement dans trois solutions tampons de pH connu. La première solution dénommée "étalon R" est également prise pour référence des mesures d'absorbance (elle définit la puissance P_0 utilisée dans le calcul de l'absorbance ; cela revient à poser que l'absorbance de l'optode est nulle quand celle-ci est plongée dans la solution R). Les deux autres solutions sont dénommées respectivement "Etalon E" et "Etalon F".

La détermination des paramètres pK , A_{min} , A_{max} résulte de la solution du système de trois équations à trois inconnues, obtenu par application de la relation R_1 à chacun des étalons. On obtient ainsi :

$$pK = \log \frac{(A_F - A_E) 10^{(pH_E + pH_F)} + A_E 10^{(pH_R + pH_E)} - A_F 10^{(pH_R + pH_F)}}{(A_F - A_E) 10^{pH_R} + A_E 10^{pH_F} - A_F 10^{pH_E}}$$

5

$$A_{min} = -A_E \frac{10^{(pH_E - pK)} + 1}{10^{(pH_E - pH_R)} - 1}$$

10

$$A_{max} = -A_{min} 10^{(pK - pH_R)}$$

15

pH_R , pH_E , pH_F sont respectivement les pH des étalons R, E et F ; A_E , A_F correspondent aux absorbances mesurées pour les étalons E, F ; A_R est prise nulle par définition. Ces différents paramètres sont donnés en référence à la figure 6 représentant les points d'étalonnage sur la sigmoïde.

20

Une fois ces paramètres déterminés, le calcul du pH d'un échantillon testé est effectué par l'unité de commande et de traitement 50 en appliquant la relation R₁, après mesure de l'absorbance de l'optode utilisée.

25

30

35

La fiabilité des mesures d'absorbance, et donc de détermination du pH, dépend de la stabilité des émissions lumineuses provenant des diodes électroluminescentes DEL1, DEL2, DEL3 (fig. 2). Or, on sait que ces diodes sont très sensibles aux variations de température inévitables dans un boîtier contenant des dispositifs électroniques. Les évolutions de température entraînent des changements de longueurs d'onde d'émission qui perturbent les mesures d'absorbance. Pour pallier cet inconvénient, on mesure en permanence la température de l'unité photométrique 32 grâce au capteur de température 42 (fig. 1). Le

signal de température analogique délivré par ce capteur 42 est converti en un signal de température numérique par l'unité de conversion 44. Le signal de température numérique est lu par l'unité de commande et de traitement 50. En fonction de la température, un facteur correcteur est appliqué à l'absorbance mesurée. Les facteurs correcteurs correspondant principalement aux dérives de chacune des diodes électroluminescentes sont déterminés expérimentalement au cours de tests
10 préalables.

Comme on l'a vu précédemment, l'appareil de lecture effectue le traitement complet de la sigmoïde correspondant à la relation R_1 , ce qui a pour effet d'élargir le domaine de pH exploitable
15 avec une optode donnée.

Mais un appareil de lecture conforme à l'invention permet aussi un traitement simplifié qui présente l'avantage de permettre un étalonnage du capteur avec seulement deux solutions tampons (étalon R et étalon E). La détermination du pH se fait alors par application d'une relation R_2 :

$$pH = aA + b, \text{ avec } b = pH_R$$

$$25 \quad a = \frac{pH_E - pH_R}{A_E}$$

avec les mêmes notations que précédemment (fig. 6).

L'appareil de lecture d'optode conforme à l'invention constitue un outil performant. Sa grande
30 dynamique de mesure, obtenue grâce à un traitement du signal en détection synchrone, le rend adapté à des optodes de types divers. Sa précision photométrique, confortée par une bonne stabilité thermique, lui permet d'atteindre une précision qui
35

n'est limitée que par celle de l'optode associée.

Enfin, l'appareil de lecture conforme à l'invention est un appareil compact, portable parfaitement adapté à des mesures déportées en
5 géochimie, à des mesures de pH dans le sang et autres.

Bien entendu, l'invention ne se limite nullement aux exemples de réalisation plus spécialement décrits et représentés ; en particulier, le procédé de mise en oeuvre, incluant l'application de la
10 relation R_1 , doit être compris comme pouvant s'appliquer à une optode à colorants multiples. En effet, l'utilisation simultanée de plusieurs faisceaux d'excitation à des longueurs d'onde différentes permet de découpler les mesures d'absorption des différents
15 colorants.

Par ailleurs, le nombre de diodes électroluminescentes n'est pas limité à trois. Outre la diode électroluminescente émettant un faisceau à une longueur d'onde correspondant à une vallée
20 d'absorption des colorants, on peut sans sortir du cadre de l'invention employer plus de deux diodes électroluminescentes modulées à des fréquences différentes et harmoniques paires d'une fréquence de modulation fondamentale.

25 A partir de la détermination du pH, d'autres paramètres tels que la pression partielle de CO_2 (pour un milieu sanguin par exemple) peuvent être déduits automatiquement.

30

35

Revendications

1. Appareil de lecture d'un capteur chimique actif à au moins une fibre optique caractérisé en ce qu'il comprend :
- des moyens d'excitation (34) du capteur (1) délivrant
5 au moins deux faisceaux lumineux à des longueurs d'onde différentes ;
 - des moyens de modulation (36) délivrant sur des sorties connectées aux moyens d'excitation (34) des signaux de modulation ;
 - 10 - des moyens de détection (38, D, Fd) d'un signal lumineux, délivrant sur une sortie un signal électrique de détection ;
 - des moyens de démodulation synchrone (40) connectés à la sortie des moyens de détection (38, D, Fd)
15 et aux sorties des moyens de modulation (36) et délivrant sur des sorties autant de signaux démodulés que de longueurs d'onde d'excitation ;
 - des moyens de traitement (50) reliés aux sorties des moyens de démodulation synchrone (40), ces
20 moyens (50) étant aptes à déterminer au moins un pH à partir de la mesure de l'absorbance du capteur (1) aux différentes longueurs d'onde.
2. Appareil selon la revendication 1, caractérisé en ce que les signaux de modulation sont
25 carrés et de fréquences de modulation différentes, ces fréquences de modulation ($F/2$, $F/4$) étant harmoniques paires d'une fréquence de modulation fondamentale (F).
3. Appareil selon la revendication 1,
30 caractérisé en ce que les moyens d'excitation (34) délivrent un faisceau lumineux à une longueur d'onde située dans une vallée d'absorption du capteur chimique (1) utilisé.

4. Appareil selon la revendication 1, caractérisé en ce que les moyens d'excitation (34) comportent des diodes électroluminescentes (DEL1, DEL2, DEL3) reliées chacune à plusieurs fibres optiques, les fibres optiques étant alternativement disposées en couronne.

5. Appareil selon la revendication 1, caractérisé en ce que les moyens de détection comprennent une fibre optique (Fd) reliée à un photodétecteur (D) et un amplificateur programmable (38) connecté à une sortie du photodétecteur (D) et aux moyens de traitement (56) pour la commande du gain de l'amplificateur (38).

6. Appareil selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens de mesure de température (42) connectés aux moyens de traitement (50) pour une correction d'éventuelles dérives thermiques.

7. Procédé de mise en oeuvre d'un appareil selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour la détermination du pH, on applique une relation (R₁) du type

$$\text{pH} = \text{pK} - \log \left(\frac{A_{\text{max}} - A}{A - A_{\text{min}}} \right),$$

pK, A_{max}, A_{min} étant des paramètres déterminés préalablement, A étant l'absorbance du capteur déduite du signal lumineux détecté.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que pK, A_{max}, A_{min} sont déterminés au cours de mesures préalables d'étalonnage du capteur réalisées avec trois solutions (R, E, F) de pH connu.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'une des mesures préalables définit une référence pour déterminer l'absorbance du capteur

(1) utilisé.

10. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que A_{\max} , A_{\min} , A sont déterminés à partir de deux mesures simultanées à deux longueurs d'onde différentes, l'une de ces longueurs d'onde étant située dans une vallée d'absorption du capteur (1) utilisé.

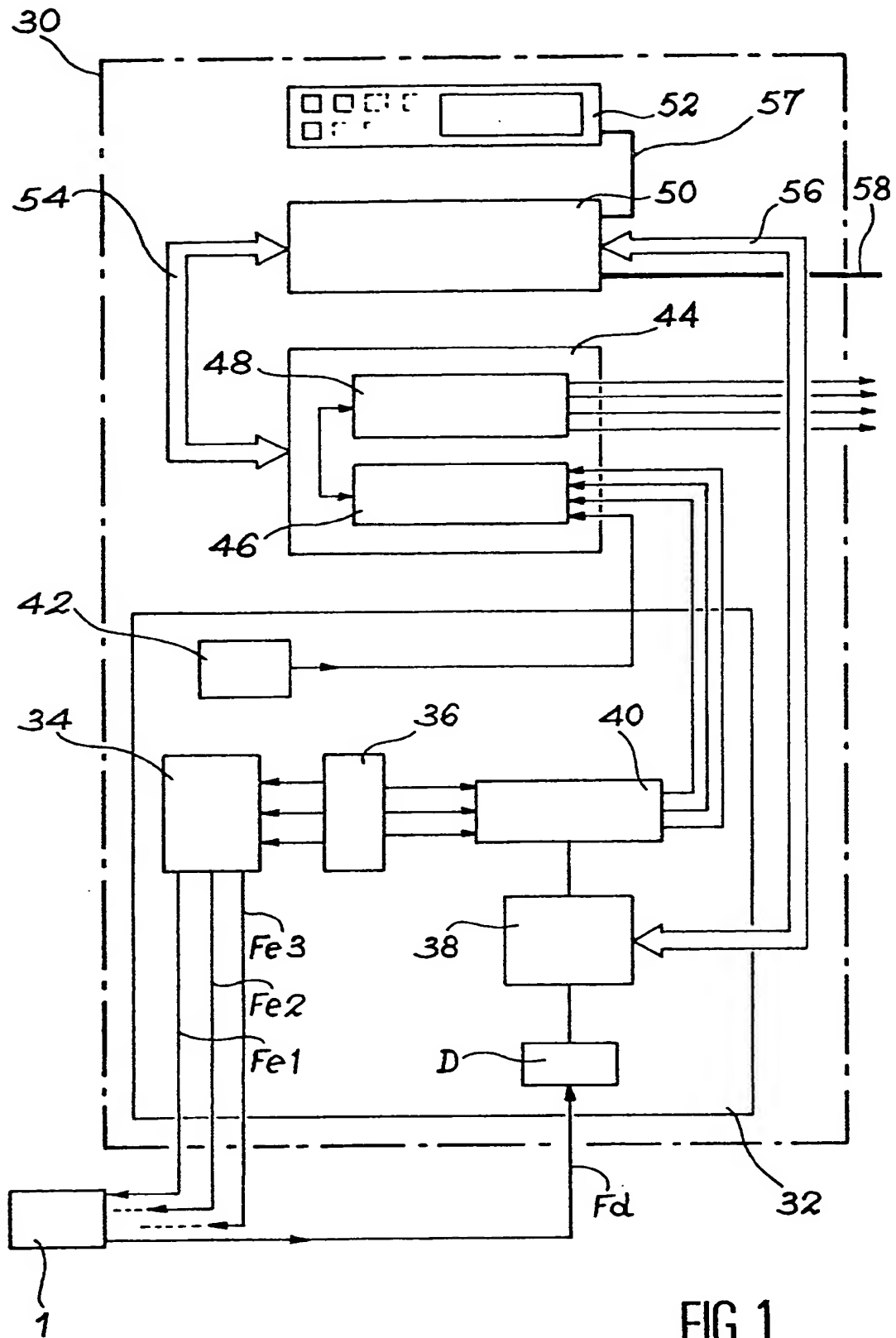


FIG. 1

2 / 4

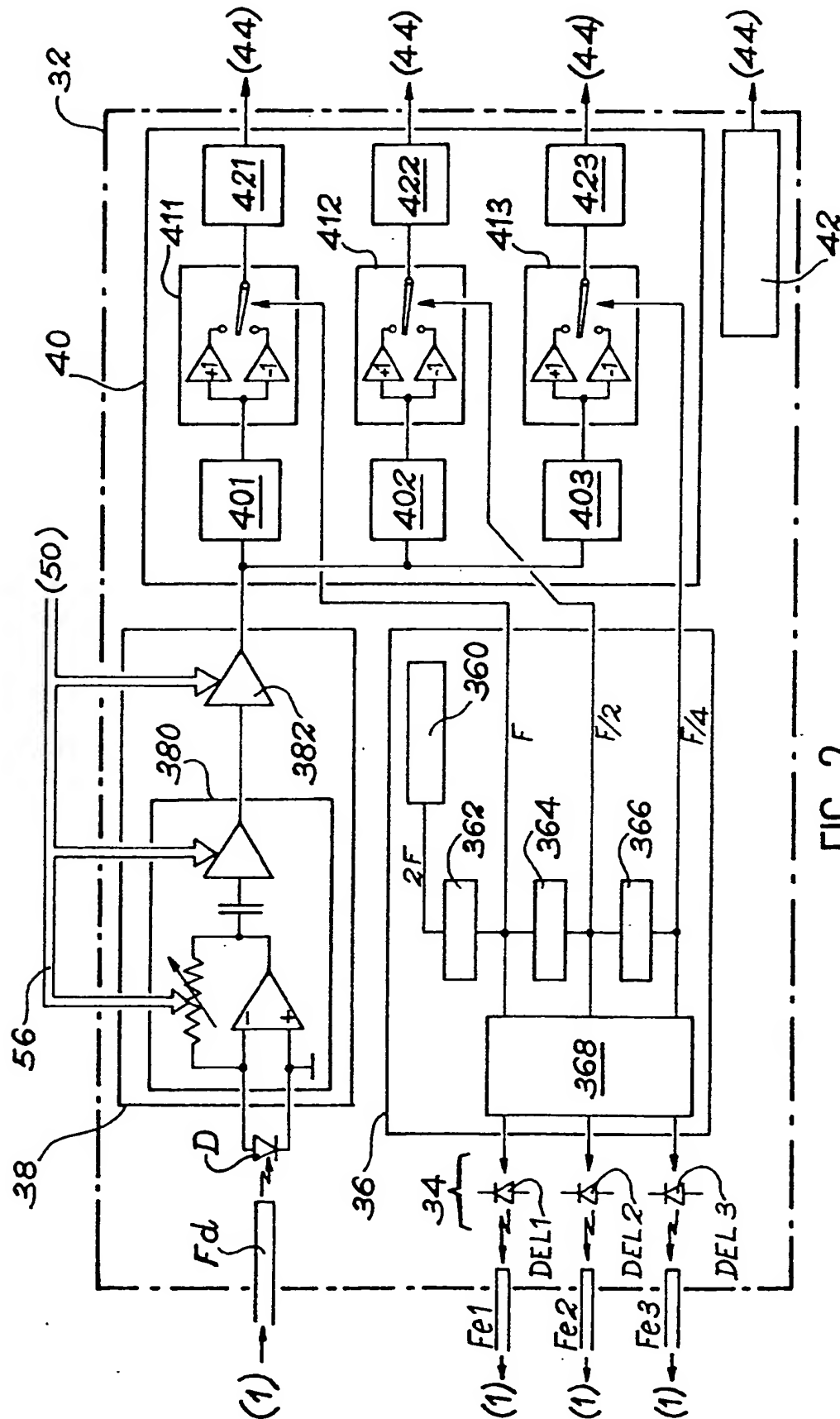


FIG. 2

3/4

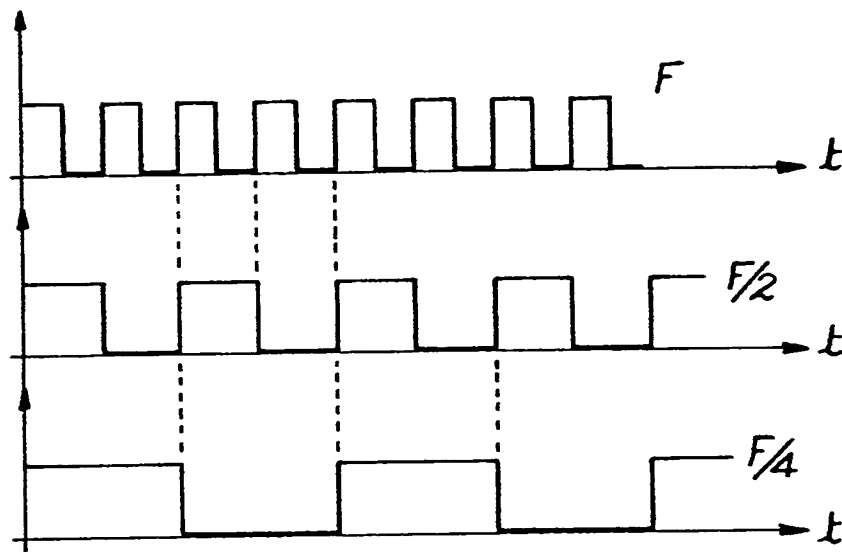
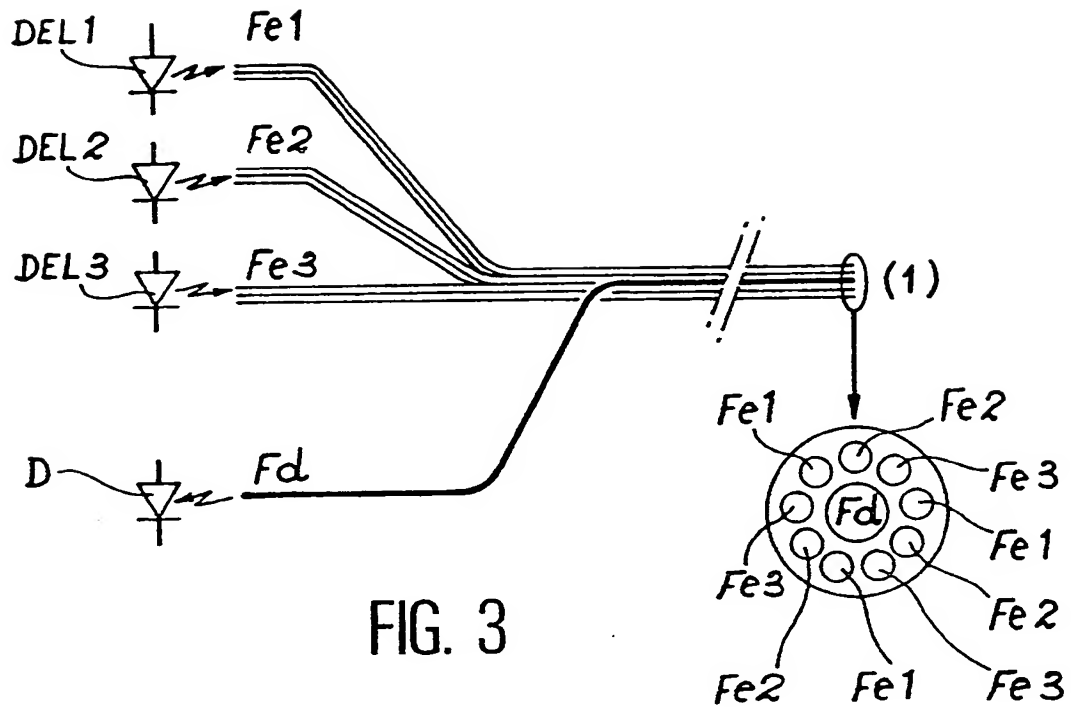


FIG. 4

4/4

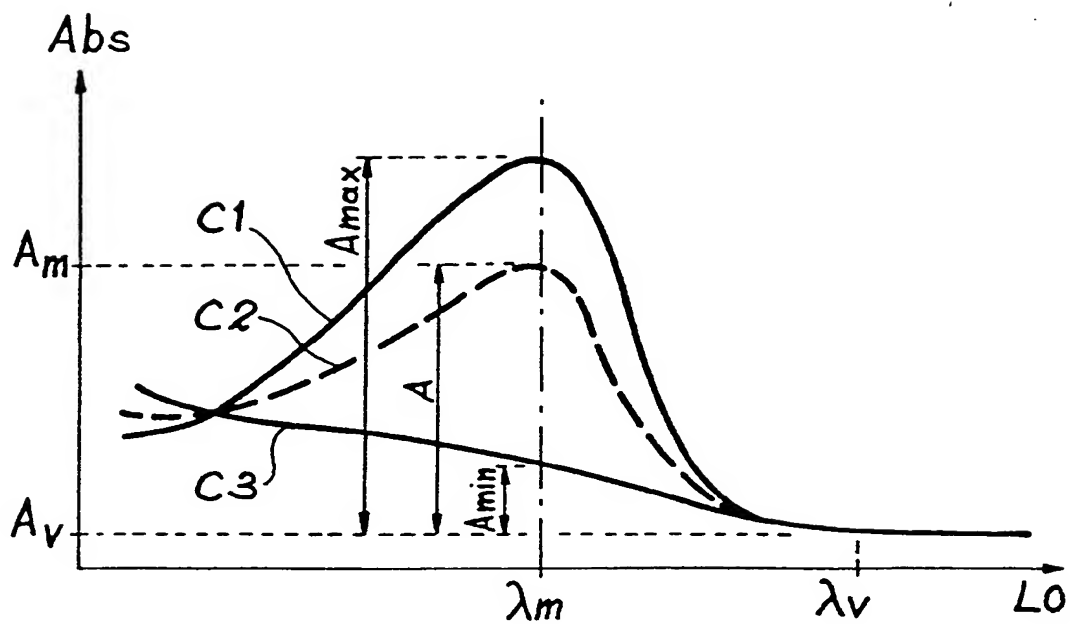


FIG. 5

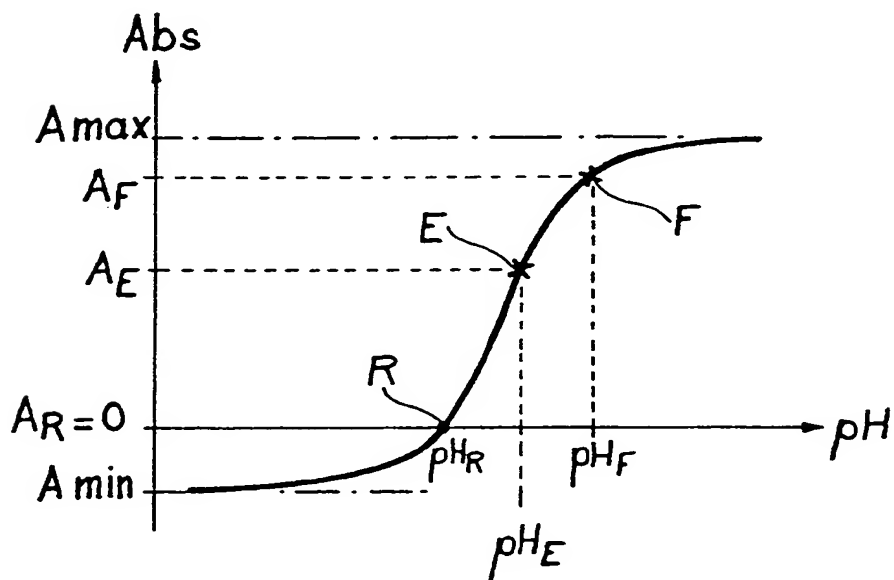


FIG. 6

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FR 9005986

FA 445780

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	JOURNAL OF PHYSICS E/SCIENTIFIC INSTRUMENTS, vol. 21, no. 1, janvier 1988, pages 10-17, IOP Publishing Ltd, Bristol, GB; R. NARAYANASWAMY et al.: "Optical fibre sensors for chemical species" * Figure 5; page 14, colonne 2, paragraphe 3 *	1
A,D	SPIE MICRO-OPTICS, vol. 1014, 1988, pages 73-76; M. BACCI et al.: "A compact optical fibre device for the detection of pH" * Figure 3; page 74, paragraphe 5 - page 75, paragraphe 1 *	1
A	EP-A-0 226 822 (HELLIGE GmbH) * Figure 1; page 2, ligne 20 - page 3, ligne 7; page 4, ligne 21 - page 7, ligne 24 *	1
A	EP-A-0 319 158 (THE BOC GROUP) * Figure 1; colonne 1, lignes 1-3; colonne 6, ligne 50 - colonne 12, ligne 34 *	1
A,D	SPIE FIBRE OPTIC SENSORS II, vol. 798, 1987, pages 230-237; K.T.V. GRATTAN et al.: "pH Sensor using a LED source in a fibre optic device" * Figure 5; page 234, paragraphe 3 - page 235, paragraphe 3 *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		G 01 N
Date d'achèvement de la recherche 07-02-1991		Examineur ZINNGREBE U.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'un moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons * : membre de la même famille, document correspondant</p>		